

Japanese Examined Patent Application, Second Publication No. Sho 54-4377

Publication number: 51-17926

Date of publication of application: 13.02.1976

Application number: 49-44463

Date of filing: 22.04.1974

Applicant: Kawaguchi Chemical Industry Co., LTD.

Inventor: Kunio Niijima, Motoharu Okikura, et al.

Title of the Invention: LATEX COAGULATION AGENT

Abstract:

A latex coagulating agent used for a natural rubber or a synthetic rubber, which consists of an amine borate.

特許公報

昭54-4377

⑯Int.Cl.²
C 08 C 1/15
C 08 L 21/02//
C 08 J 5/02

識別記号 ⑯日本分類
25(1)A 121.17
25(1)B 0

厅内整理番号 ⑯公告
6779-4J
6779-4J
7415-4F

昭和54年(1979)3月6日
発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑯ラテックス凝固剤

⑯特 願 昭49-44463
⑯出 願 昭49(1974)4月22日
公 開 昭51-17926
⑯昭51(1976)2月13日
⑯發明者 新島邦雄
大宮市上小町563
同 沖倉元治
東京都荒川区西日暮里2の9の3
同 西尾虎夫
桶川市神明1の8の5
同 田中彰
東京都葛飾区青戸3の14の
1921
同 井上尊之
蕨市中央5の10の6
⑯出願人 川口化学工業株式会社
東京都千代田区内神田2の8の4
⑯代理入 弁理士 高橋政博 外1名

⑯特許請求の範囲

1 硼酸のアミン塩からなる、天然又は合成ゴム用のラテックス凝固剤。

発明の詳細な説明

本発明は、天然又は合成ゴム用のラテックス凝固剤に関するものであり、更に詳しくはこれらラテックスから得られるゴム製品中に該ラテックス凝固剤が残留した場合にも、加硫や老化特性に悪影響を与えることなく、またゴム製品の硬直化、吸湿化、着色化、有臭化などを招くことなくしかも優れた物理特性をゴム製品に与えることのできる新規なラテックス凝固剤に関するものである。

天然又は合成ラテックスから支持布などを使用せず直接ゴム製品を製造する場合或は該ラテック配合物を繊維布などにコーティングすることによつてゴム引布、ゴム引繊維製手袋やゴム引ホー

スなどを製造する場合には、ラテックス凝固剤が使用されている。例えばゴム製品を製造する場合、該凝固剤の溶液中に予め製造型を浸漬して引上げ、型の表面に均一に凝固剤を付着せしめ、溶剤を揮発させた後、ラテックス中に該型を浸漬して所定時間静置し、引上げる。該操作を数回繰り返すことによつてラテックスが型の表面に積層し、加硫して、所定の厚みのゴム製品を製造することができる。また繊維ゴム引き製品を製造する場合には型を繊維布で被覆後、これを凝固剤溶液に浸漬し、凝固剤を繊維布に含浸せしめた後、次にラテックスに浸漬することによつて繊維布内部へのラテックスの過剰の浸透を防止しつつ、その表面に所定の厚みのゴムを付着、加硫し製品とされる。

而してこれらゴム製品の製造の際のラテックス凝固剤としては、従来硝酸カルシウム、塩化カルシウムなどの多価金属塩やシクロヘキシルアミンの酢酸塩などが使用されているが、通常凝固剤がゴム製品中に残留した場合には、ゴム製品の加硫や老化特性の悪化などの種々の悪影響を招くことが多いので、水などの抽出剤を用いて該凝固剤の抽出が行なわれている。しかしそれにもかゝわらずシクロヘキシルアミンの酢酸塩を用いた場合にはゴム製品が着色を示したり、また臭いなどを残したりする。特にこの傾向は、繊維と一緒に使用する場合に著しい。一方多価金属塩を凝固剤として使用した場合には、上記したようなラテックス中への数回の長漬操作によつて製造されるゴム製品の場合には、それぞれの操作によつて積層したゴム相互間の接着が不良となり、層間剥離を引き起したりする傾向がある。前記のゴム製品の着色や臭いの問題を避けるためには、凝固剤の抽出を完全に行なえばよいのであるが、完全なる抽出には極めて長時間を要するので実質上不可能である。

本発明は、上記のようなゴム製品における凝固剤の抽出を省略又は簡素化しても、凝固剤の残留による上記種々の悪影響をゴム製品に対して及ぼ

さないような新規なラテックス凝固剤を提供するものである。本発明による凝固剤は、従来の強力な凝固剤の一つであるシクロハキシルアミンの酢酸塩と同程度の凝着力を有するにもかかわらず、該凝固剤はたとえ未抽出の状態でもゴム製品に着色、残臭、硬直、吸湿化などを生起させず且つ加硫及び老化特性への影響も少ない性質を有する。

かかる本発明のラテックス凝固剤は、硼酸とアミンとの反応によつて形成される硼酸のアミン塩から成るものであつて、そのなかでもアミンが炭素数4~6のアルキル基若しくは環状アルキル基を有するアミンである場合には特に性質の優れたラテックス凝固剤となる。

本発明のラテックス凝固剤は幾多の研究から開発されたものであり、例えば同じ無機質アミン塩であつても、塩酸、硫酸、硝酸などの塩は、一応の凝着力は有するものの、これらを用いたゴムの耐老化性が悪く、またリン酸などの塩は、使用するアルコールなどの溶媒に不溶なものが多くの凝固剤として適切でない。然るに本発明の硼酸のアミン塩は、上記の凝着力、臭気、溶剤への溶解性などのいづれにおいても一応良好なものでラテックス凝固剤として極めて適切であることが見出された。上記酸のアミン塩ならば如何なる種類のアミンでも一応良好な効果を与えるが、アミンのうちでも炭素数4~6のアルキル基又は環状アルキル基を有するアミンの場合には特に優れた凝固剤を提供するものである。即ち上記のアミンを使用した場合には、残留臭気、着色、凝着力、更には溶解性の点のいづれにおいても特に優れた凝固剤を与える。上記炭素数4~6のアルキル基を有するアミンとしては、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。なお上記アミン塩のうちでも、モノアミン塩はジアミン塩乃至トリアミン塩に比べ臭気性でもまた凝着力の点でも好ましい。

上記本発明のラテックス凝固剤である硼酸のアミン塩は硼酸とアミンとを混合反応せしめることによつて製造される。その手段としては例えば硼酸を水に混和性の有機溶媒、例えばメタノール、エタノール又はその含水有機溶媒に溶解した溶液に、攪拌し且つ必要に応じて冷却しながら、硼酸1モルに対して1~3モル好ましくは1モルのアミンを必要に応じて溶媒に溶解して添加反応せし

める。またこれとは逆に硼酸又はその溶液をアミン溶液に添加反応せしめてもよい。反応生成物は、硼酸のアミン塩であり、有機溶媒中に液解された状態にある該アミン塩は、そのままラテックス凝固剤として使用し得る。なお上記本発明の硼酸のアミン塩を製造する場合、硼酸とともにアジピン酸、コハク酸又はスルファミン酸などの酸を併用し、これをアミンと反応させて硼酸を含む混合酸のアミン塩を本発明の凝固剤とすることもできる。かくする場合、硼酸アミン塩の凝固剤としての作用が害されることなく、後に記載される型上への均一なラテックス層が形成される利点がある。

上記本発明のラテックス凝固剤は、天然ラテックスのほかに種々の合成ラテックスに使用される。好ましい合成ラテックスとしては、ステレンブタジエンラテックス、アクリロニトリルブタジエンラテックス、ポリクロロブレンラテックス、シス-1,4-ポリイソブレンラテックスなどが挙げられる。これらのラテックスを用いて必要に応じて繊維布などの支持体を使用して種々のゴム製品を製造する場合に、本発明のラテックス凝固剤が使用されるが、それは例えば次のようにして使用される。即ち型を使用して所定の形状のゴム製品を製造する場合には、上記ラテックス凝固剤を、メタノール、エタノールなどの揮発性の溶剤或はこれらと水との混合溶剤10~50%の濃度の溶液とし、予め型を浸漬して、型表面に均一に上記凝固剤を付着せしめる。かかる場合溶剤中における凝固剤の濃度は、20~40重量%にするのが好ましい。一方上記ラテックスには予め加硫剤、加硫促進剤、安定剤、充填剤などを配合したラテックス組成液としておき、該ラテックス組成液のなかに、表面に凝固剤を付着した型を浸漬して所定の時間静置し、引上げる。表面に付着したラテックスがゲル化した後、再び上記ラテックス組成液に対する浸漬、引上げの操作を繰り返し、型表面に所定の厚みのラテックス層を形成させる。而る後、ラテックス層を常法に従つて型のまま又は型からはずした後加硫しゴム製品とする。

また繊布、編布などの支持体を用い、これにゴム引きし、所謂ゴム引製品を製造する場合には、上記と同様にして溶剤に溶解した凝固剤溶液中に支持体を浸漬、含浸せしめる。溶媒を揮発せしめた後、該支持体を上記のラテックス組成液中に浸

漬、静置後引き上げる。該操作は、支持体表面に * る凝固剤溶液を得た。

所定の厚みのラテックス層が形成されるまで繰り返す。而る後常法に従つてラテックス層を加硫することによつて製品とされる。

上記いづれの場合に適用したときにも本発明のラテックス凝固剤は、その凝固力が大きく(凝着曲線が高く)、かつ湿润ゲル強度も大きく、また凝着したゴムの加硫及び老化特性に対し悪影響を与えず、凝着したゴムばかりでなく、支持体として使用した繊維質に対しても着色化、残臭を起さず、また繊維支持体を使用する場合には、これに対するラテックスの透過防止効果を与え、また繊維の硬直化などの風合などを損なわぬ特長を有する。

以下に本発明のラテックス凝固剤とその性能を一層具体的に示すために実施例を挙げるが、本発明は、上記の記載及び下記の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例 1

硼酸 6.28 (1.0モル) を 50~55℃に加温したメタノール 37.58 中に分散せしめ、これに攪拌しながらシクロヘキシルアミン 9.98 (1.0モル) を滴下し反応せしめた。反応生成物である硝酸シクロヘキシルアミン塩を約 30 重量% の濃度で含む反応液からなる凝固剤溶液を得た。

実施例 2

硼酸 6.28 (1.0モル) を、メタノール 31.58 中に分散せしめ、これに攪拌しながら n-ブチルアミン 7.38 (1.0モル) を滴下反応させた。滴下時には水冷を行ない液温が 40℃ を越えないようにした。反応生成物である硼酸 n-ブチルアミン塩を約 30 重量% の濃度で含む反応液からなる凝固剤溶液を得た。

実施例 3

実施例 1において、酸として硼酸 1.98 (0.3モル) とスルフアミン酸 6.88 (0.7モル) を用い、他は実施例 1 と同様にして、硼酸シクロヘキシルアミン塩とスルフアミン酸シクロヘキシルアミン塩とを約 30 重量% の濃度で含む凝固剤溶液を得た。

実施例 4

硼酸 6.28 (1.0モル) をメタノール 31.58 中に分散せしめ攪拌し乍らこれにイソブチルアミン 7.38 (1.0モル) を滴下反応させた。以下実施例 2 と同様に処理し、硼酸イソブチルアミン塩を約 30 重量% の濃度で含む反応液からなる凝固剤溶液を得た。

(i) 凝固剤の凝着力試験

上記各実施例の凝固剤溶液の凝固剤としての凝着力を試験し、結果を第 1 表に示す。試験方法は、ガラス型を各凝固剤溶液に浸漬し、一定速度でゆっくり引上げ、約 30 秒後にラテックス配合液に浸漬し、一定時間静置した後、静かに引上げ乾燥し、乾燥後のラテックスの厚さを 0.01 mm 目盛のダイヤル測厚器を用いて測定した。ラテックス中ににおける浸漬時間は、0.5 分、1 分、3 分、5 分の 4 段階を用いた。なおラテックス配合液としては次の組成のものを用いた。

天然ラテックス 100.0 部、コロイドイオウ 1.0 部、活性亜鉛華 1.0 部、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛 0.5 部、ジブチルジチオカルバミン酸ソーダの 40% 水溶液 0.25 部

第 1 表

| 実施例 No. | 凝 固 剂 | 浸 漬 時 間 | | | |
|---------|-------------------------|---------|------|------|------|
| | | 0.5 分 | 1 分 | 3 分 | 5 分 |
| 1 | 硼酸-シクロヘキシルアミン | 0.35 | 0.40 | 0.52 | 0.58 |
| 2 | 硼酸-n-ブチルアミン | 0.31 | 0.36 | 0.47 | 0.53 |
| 3 | 硼酸スルフアミン酸(3)-シクロヘキシルアミン | 0.32 | 0.38 | 0.46 | 0.55 |
| 4 | 硼酸-イソブチルアミン | 0.34 | 0.40 | 0.46 | 0.50 |

以上の如く本発明の酸のアミン塩は、浸漬初期においてゴムの凝着力が大きいことを示している。

次に本発明のラテックス凝固剤の性能を更に具体的に示すために湿潤ゲル強度試験、加硫試験、熱老化試験、繊維製品に対する浸透防止効果試験、5凝着したゴムフィルムについての着色、臭気の試験を行なつた。

(ii) 湿潤ゲル強度試験

※ 上記凝着力の試験と同様にして、上記と同じ天においてゴムの凝着力が大きいことを示している。然ラテックス配合液を浸漬操作により凝着し、厚さ約1mmの湿潤ゲルを型の上に形成させた後、再び供試凝固剤溶液中に3分間浸漬した後、水中にて型からはがしとり、試料表面にセロハンをはりつけJIS 2号型で打ちぬき20℃の水中に保存し、とり出し直後に引張試験を行なつた。結果を第2表に示す。

第 2 表

| 使用凝固剤 | 引張応力 (g/mm) | | | 引張強さ (g/mm) | 伸び (%) |
|----------|-------------|-------|-------|-------------|--------|
| | M 300 | M 500 | M 700 | | |
| 実施例1の凝固剤 | 31.5 | 64.8 | 185 | 521 | 950 |
| 実施例2の凝固剤 | 30.7 | 62.5 | — | 156 | 695 |
| 実施例3の凝固剤 | 38.4 | 81.0 | 193 | 272 | 760 |

(iii) 加硫試験

20℃で0分、15分、30分及び60分加硫して、凝着力の試験と同様にして、上記と同じ天然ラテックス配合液を浸漬操作によつて凝着し、型表めた。結果を第3表に示す。

面に約0.5mmの乾燥ゴム皮膜を作成した後、100米

第 3 表

| 使用凝固剤 | 加硫時間 (分) | 引張応力 (kg/cm ²) | | | 引張強さ (kg/cm ²) | 伸び (%) |
|----------|----------|----------------------------|-------|-------|----------------------------|--------|
| | | M 300 | M 500 | M 700 | | |
| 実施例1の凝固剤 | 0' | 4.23 | 13.5 | 46.9 | 143 | 984 |
| | 15' | 10.7 | 27.0 | 124 | 415 | 985 |
| | 30' | 10.6 | 26.9 | 119 | 435 | 1000 |
| | 60' | 11.3 | 25.9 | 102 | 407 | 1008 |
| 実施例2の凝固剤 | 0' | 8.49 | 19.2 | 61.7 | 186 | 980 |
| | 15' | 16.7 | 41.0 | 154 | 436 | 960 |
| | 30' | 16.5 | 37.5 | 142 | 405 | 940 |
| | 60' | 17.8 | 40.9 | 150 | 424 | 950 |
| 実施例3の凝固剤 | 0' | 8.65 | 18.8 | 58.8 | 120 | 900 |
| | 15' | 15.9 | 34.7 | 139 | 429 | 940 |
| | 30' | 16.1 | 33.4 | 131 | 401 | 940 |
| | 60' | 15.9 | 31.4 | 121 | 408 | 950 |

(iv) 热老化試験

加硫試験において100°Cで30分加硫した試料を、100°Cに保つたテストチューブ式老化試験

米験器中で24時間及び48時間老化させ引張試験

を行なつた結果を第4表に示す。

第4表

| 使用凝固剤 | 老化日数(日) | 引張応力(Kg/cm ²) | | | 引張強さ(Kg/cm ²) | 伸び(%) |
|----------|---------|---------------------------|------|------|---------------------------|-------|
| | | M300 | M500 | M700 | | |
| 実施例1の凝固剤 | 0 | 17.8 | 39.3 | 163 | 430 | 920 |
| | 1 | 8.64 | 17.2 | 41.0 | 106 | 891 |
| | 2 | 5.55 | 10.2 | 20.8 | 81.5 | 820 |
| 実施例2の凝固剤 | 0 | 15.5 | 30.5 | 120 | 402 | 950 |
| | 1 | — | — | — | — | — |
| | 2 | 8.0 | 14.1 | 31.1 | 72.5 | 860 |
| 実施例3の凝固剤 | 0 | 15.0 | 25.4 | 86.2 | 323 | 910 |
| | 1 | 10.0 | 16.9 | 35.7 | 130 | 950 |
| | 2 | 7.13 | 11.6 | 22.6 | 64.0 | 920 |

(v) 繊維製品に対するラテックスの透過防止効果
未晒し40番手木綿糸を用いたメリヤス編手袋用生地を筒状に縫成し、ガラス型にかぶせて凝着力試験のときと同じ濃度の凝固剤溶液に浸漬し、溶剤を蒸発させた後、上記凝着力試験のときと同じラテックスに浸漬し10秒静置後、引き上げ、生地の裏側までラテックスが浸透しているか否か

☆を調べた。その結果本発明のいづれの凝固剤を用いた場合もラテックスの透過は認められなかつた。

(vi) 着色

乾燥ゴム皮膜、加硫ゴム皮膜及び老化後のゴム皮膜の色について、JISZ 8721(1864)の標準色票と比較し、色調、明度、彩度を試験した。結果を第5表に示す。

第5表

| 使用凝固剤 | 実施例1の凝固剤 | 実施例2の凝固剤 | 実施例3の凝固剤 |
|-------|-----------|----------|----------|
| 乾燥後 | 5Y 8/4 | 5Y 8.5/4 | 5Y 8.5/4 |
| 加硫後 | 25Y 8.5/6 | 5Y 8.5/4 | 5Y 8.5/4 |
| 老化後 | 10YR 6/8 | 2.5Y 8/6 | 9YR 6/10 |

(vii) 臭試験

透過防止効果を試験した試料について残臭を調べたが、各実施例のいづれも殆んど残臭は認められなかつた。なおこれに比較して酢酸シクロヘキシルアミン塩を用いたものは明瞭な残臭が認められた。

(viii) 風合

未晒し40番手木綿メリヤス地を本発明の凝固剤溶液に浸漬し、これをガラス板上にはりつけて

乾燥した試片の硬さ(風合)を試験したところ、本発明の実施例の凝固剤はいづれも優れていた。なお風合を改良するために本発明の凝固剤には、シエラツク、グリセリン、高級アルコール、エチルengリコールなどを添加することができる。

実施例 5~6

合成ラテックス配合液として以下の2種のものを調製した。
合成ラテックス配合液 1

11

ポリクロロブレンラテックス 100部 活性☆
 亜鉛華 10部 コロイドイオウ 1部 テト
 ラメチルチウラムダイサルファイト 2部 ジブ
 チルジチオカルバミン酸ソーダの40%水溶液
 2.5部 フエニルペータナフチルアミン 2部 5
 デキシークレー 10部
 合成ラテックス配合液 Ⅱ
 ポリイソブレンラテックス 100部 コロイ☆

12

トイオウ 1.0部 1号亜鉛華 0.5部 エチ
 ルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛 0.5部
 ジブチルジチオカルバミン酸ソーダの40%の
 水溶液 0.2部 2,2-メチレン-ビス(4-
 エチル-6-チオ-2-チルフェノール 1.5部
 これらの合成ラテックスⅠ, Ⅱを用いて上記凝
 着力試験を行つた結果を第6表に示す。

第 6 表

| 実施例/6 | 使用ラテックス | 使用凝固剤 | 浸漬時間(分) | | | |
|-------|---------|----------|---------|------|------|------|
| | | | 0.5 | 1 | 3 | 5 |
| 5 | 配合例Ⅰ | 実施例1の凝固剤 | 0.22 | 0.26 | 0.30 | 0.32 |
| 6 | 〃 Ⅱ | 同 上 | 0.18 | 0.22 | 0.30 | 0.37 |